

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08064193
PUBLICATION DATE : 08-03-96

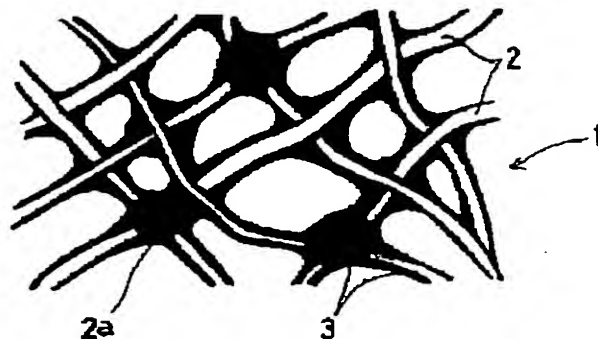
APPLICATION DATE : 22-08-94
APPLICATION NUMBER : 06219467

APPLICANT : NIPPON MUKI CO LTD;

INVENTOR : ENDO HIDEO;

INT.CL. : H01M 2/16 // B32B 9/00

TITLE : ALKALINE SECONDARY BATTERY
SEPARATOR



ABSTRACT : PURPOSE: To provide an alkaline secondary battery separator in which affinity with an electrolyte is increased, the life of a battery is lengthened, and self- discharge is decreased by containing no organic binder by containing inorganic oxide particles in a polyolefin nonwoven fabric.

CONSTITUTION: Inorganic oxide sol containing colloidal inorganic oxide particles 3 having self-binding ability is stuck to a polyolefin nonwoven fabric 1. The inorganic oxide particles 3 or hydrate particles of the inorganic oxide are deposited on and bonded to fibers 2 constituting the nonwoven fabric 1 to form an alkaline secondary battery separator.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-64193

(43) 公開日 平成8年(1996)3月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/16	L			
	P			
// B 3 2 B 9/00	A	9349-4F		

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-219467

(22) 出願日 平成6年(1994)8月22日

(71) 出願人 000232760

日本無機株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目1番地

(72) 発明者 松波 敬明

岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会
社垂井工場内

(72) 発明者 佐藤 英吉

岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会
社垂井工場内

(72) 発明者 遠藤 秀夫

岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会
社垂井工場内

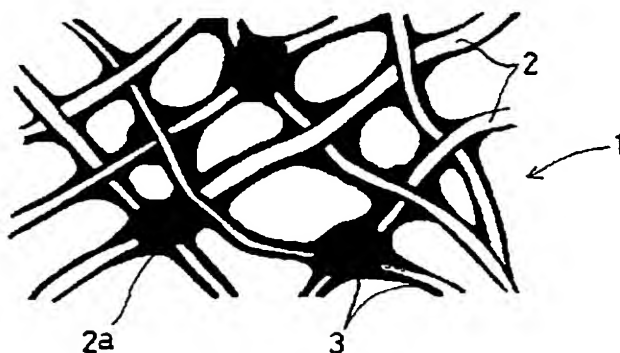
(74) 代理人 弁理士 清水 善▲廣▼

(54) 【発明の名称】 アルカリ二次電池用セパレータ

(57) 【要約】

【構成】 ポリオレフィン不織布に自己結合性を有するコロイド状無機酸化物粒子を含む無機酸化物ゾルを付着処理し、前記不織布を構成する繊維上に前記無機酸化物粒子もしくは前記無機酸化物の水和物粒子を析出、付着させてアルカリ二次電池用セパレータを構成した。

【効果】 耐電解液性、耐酸化性に優れたポリオレフィン不織布に、電解液親和性、耐電解液性、耐酸化性に優れた無機酸化物粒子を含有させることで、ポリオレフィン不織布の欠点である電解液親和性を改善して、電池の長寿命化が図れ、かつ、粒子を固定化する有機結合剤を含まないことにより従来のポリオレフィンおよびポリアミド不織布セパレータに比較して自己放電を軽減したアルカリ二次電池用セパレータを提供することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオレフィン不織布に自己結合性を有するコロイド状無機酸化物粒子を含む無機酸化物ゾルを付着処理し、前記不織布を構成する繊維上に前記無機酸化物粒子もしくは前記無機酸化物の水和物粒子を析出、付着させてなるアルカリ二次電池用セパレータ。

【請求項 2】 前記ポリオレフィン不織布がメルトブロー法より得られた極細繊維からなることを特徴とする請求項 1 記載のアルカリ二次電池用セパレータ。

【請求項 3】 前記無機酸化物ゾルは酸化チタンゾルまたは酸化ジルコニウムゾルの少なくとも 1 種以上からなり、前記無機酸化物粒子もしくは前記無機酸化物の水和物粒子を前記不織布に対して 10 重量%を越えて析出、付着させたことを特徴とする請求項 1 または 2 記載のアルカリ二次電池用セパレータ。

【請求項 4】 前記無機酸化物粒子もしくは前記無機酸化物の水和物粒子を前記不織布に対して 15~60 重量%析出、付着させたことを特徴とする請求項 3 記載のアルカリ二次電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルカリ二次電池用セパレータに関するものであり、特に電解液との親和性および液保持性に優れ、かつ、使用中の活物質の溶出に起因する短絡防止性能に優れたセパレータに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来のアルカリ二次電池用セパレータとしては、ポリアミドやポリオレフィン等の合成繊維からなる不織布が用いられている。このセパレータには、主に耐電解液性、電解液保持性、耐酸化性、短絡防止性が要求されることが知られている。これらの観点から見ると、ポリアミド不織布は電解液保持性の点で優れており、特に高温での耐電解液性および耐酸化性の点で問題であるが、一般的に多く使用されている。一方、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン不織布は、耐電解液性、耐酸化性に優れており、電池の長寿命化には最適であるが、その表面が疎水性であるため、電解液との親和性が無く、電解液保持性の点で問題が有り、一部の電池にしか使用されていない。これらの問題を解決するために、特開昭 54-154043 号公報には、微粉末状の酸化チタンとラテックスからなるペースト状物をポリオレフィン不織布の両面に塗着してなるアルカリ二次電池用セパレータが提案されている。また、特開平 2-213047 号公報には、一次粒子径 500 Å 以下、比表面積 100 m²/g 以上の酸化チタンからなる超微粒子を有機結合剤により不織布等のセパレータ基材上に結着させてセパレータ基材の電解液保持能力や耐アルカリ性等を改良してなるセパレータが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記特開昭 54-154043 号公報に記載のセパレータでは、不織布の両面にペースト状物を塗布することで、繊維間に目詰まりが生じてガスの透過性が損なわれたり、加工時にペースト層の割れを生じたり、無機粉体の表面がラテックスで被覆されて電解液との親和性が損なわれたりする欠点がある。また、特開平 2-213047 号公報に記載のセパレータでは、超微粒子を使用するため高価であり、また、超微粒子には自己結合性がないため有機結合剤としてポリビニルアルコール (PVA) 等の水溶性樹脂を多量に必要とし、また、超微粒子の表面が PVA で被覆されたり、あるいは有機結合剤が電解液中に溶出して、電解液保持性、電解液親和性を損なったり、自己放電を促進したり、有機結合剤による繊維間の目詰まりが生じてガス透過性能が損なわれたりする欠点がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明のアルカリ二次電池用セパレータは上記問題点を解決するため、ポリオレフィン不織布に自己結合性を有するコロイド状無機酸化物粒子を含む無機酸化物ゾルを付着処理し、前記不織布を構成する繊維上に前記無機酸化物粒子もしくは前記無機酸化物の水和物粒子を析出、付着させるようにした。

【0005】 前記、本発明に使用するポリオレフィン不織布は、カード式、スポンボンド式、メルトブロー式、抄紙式等その製法は関係なく、これらの 2 種類の不織布を複合して基材とすることも可能である。特に、メルトブロー式不織布を使用する場合には、電池組立時の機械的強度を確保するために、その他の不織布と複合することが望ましい。

【0006】 本発明に使用する無機酸化物ゾルは、乾燥析出時に形成される粒子として、耐酸化性、電解液親和性に優れており、かつ、自己結合性を有するコロイド状粒子が含有されていれば問題なく、例えば酸化チタンゾルや酸化ジルコニウムゾル等が挙げられる。

【0007】 本発明で使用する酸化チタンゾルは、通常、酸化チタン粉体を製造する硫酸法あるいは塩素化法の中間生成物として得られる。これらのゾルは、酸で微粒子がコロイド化しており自己結合性を有しているため、粒子を繊維上に固定化するための有機結合剤を必要とせず、また、含浸液中での粒子の分散性および安定性に優れているという利点がある。酸化チタンゾルと酸化ジルコニウムゾルを比較した場合、価格および電解液との親和性の点から、酸化チタンゾルが安価であり、付着粒子に多くの水酸基が残留し、電解液との親和性も優れている。ゾルの分散媒は、乾燥時に酸根が残留し難い揮発性の硝酸、塩酸等が望ましい。尚、酸化チタンゾルと酸化ジルコニウムゾルを混合して使用することも可能であ

る。

【0008】ゾルの含浸処理は、不織布が撥水性であることから、実験室的にはゴムロールにより圧縮して強制的に浸透させたり、減圧処理することで可能であるが、工業的には少量の界面活性剤を添加することで容易に処理可能である。

【0009】析出粒子の付着量は、不織布基材を100とした場合、10重量%を越えていれば電解液との親和性を半永久的に持続させることが可能であるが、価格と性能の観点から15~60重量%の範囲が好ましい。付着量が60重量%を越えると高価格となり、また、繊維間の目詰まりを発生させ過充電時のガス吸収反応が阻害されたり、セパレータの熱シール性が損なわれて主に角型電池に適用されるエンベロップ加工が困難になる等の欠点を生じて好ましくない。

【0010】

【作用】本発明の電池用セパレータによると従来の界面活性剤を処理したポリプロピレン不織布セパレータおよびポリアミド不織布セパレータと比較して、電解液の親和性を長期にわたって保持することが可能であり、電池としての長寿命化が可能となり、かつ、化学的に安定な材料で構成されているため自己放電特性に優れる。即ち、本発明の電池セパレータによると、耐電解液性に優れるポリオレフィン不織布に、電解液親和性、耐酸化性に優れる無機酸化物粒子を有機結合剤を用いることなく付着させることにより、耐電解液性、電解液親和性、耐酸化性に優れ、しかも、従来の電池用セパレータの様に、界面活性剤の脱落による電解液との親和性の低下がなく、無機粉体を有機バインダーで結合した場合のように、有害なバインダ成分を含んでおらず、かつ、公知の無機酸化物粉体を塗布したものに比較して、主に繊維交点に粒子を付着できるため、通気性を損なうことなく、電解液を多量に保持可能となり電池寿命、自己放電および高温特性、低温充電特性等が大きく改善されるものである。

【0011】

【実施例】以下、実施例に基づき、本発明の詳細を説明する。本実施例では、基材としてポリプロピレン樹脂を材料としたメルトブロー不織布（平均繊維径3μmおよ

び7μm)にポリプロピレン(PP)を芯成分、ポリエチレン(PE)を鞘成分とする複合繊維からなるカード式不織布をロール温度120℃で熱ラミネート一体化した不織布およびメルトブロー不織布をプレスロールにより所定の厚さに調整した不織布を使用した。含浸ゾル溶液の調整は、固形分濃度30%の原液を、所定の濃度となるように水で薄めて固形分濃度を調整した。また、処理不織布が撥水性のため、ゾル溶液の固形分調整時に非イオン界面活性剤を1%濃度となる様に添加した。

10 【0012】(実施例1~3)メルトブロー不織布35g/m² (平均繊維径7μm)と複合繊維不織布(芯成分PP、鞘成分PE)20g/m²を熱ラミネート後、水で所定の濃度に調整した酸化チタンゾル(石原産業(株)製 品番CS-N 硝酸水溶液)に非イオン界面活性剤を濃度1%となるように混合し、前記不織布に含浸付着させ、箱形熱風乾燥機を用いて130℃で乾燥処理を行い、析出付着量5~60%のセパレータを得た。

20 【0013】(実施例4~6)平均繊維径3μmのメルトブロー不織布を用いた以外は、実施例1~3と同様にして処理を行い、セパレータを得た。

【0014】(実施例7~9)無機酸化物ゾルとして、酸化ジルコニウムゾル(日産化学(株)製 品番NSZ-30A 塩酸水溶液)を用いた以外は、実施例1~3と同様にして処理を行い、セパレータを得た。

【0015】(実施例10)平均繊維径7μmのメルトブロー不織布60g/m²を基材として使用した以外は実施例1~3と同様の方法で酸化チタン粒子の付着量10%のセパレータを得た。

30 【0016】(比較例1)実施例1~3で用いた不織布に非イオン界面活性剤を1%付着処理してセパレータを得た。

【0017】(比較例2)実施例1~3で用いた不織布に酸化チタンおよびPVAを各々3%含む溶液を含浸処理して、酸化チタンを4%付着処理したセパレータを得た。これら実施例および比較例のセパレータにつき、特性を評価してその評価結果を表1に示した。

【0018】

【表1】

試 料		基材 繊維 μm	無 機 物	付着 量 %	吸液速度		保 液 率		保 持 率		通気度 低下率 %	耐アル カリ減 %
					mm／30分		%		%			
					A	B	A	B	A	B		
実 施 例	1	7	T	7	38	20	195	199	34	55	7	0.7
	2			14	52	79	177	195	40	64	22	0.8
	3			49	40	48	137	189	49	72	52	1.0
	4	3	T	10	52	53	242	269	45	65	21	0.8
	5			17	64	79	225	250	45	79	21	0.9
	6			60	38	60	139	158	54	82	64	1.0
	7	7	Z	5	39	20	175	189	28	33	7	0.8
	8			15	56	44	184	210	33	37	7	0.9
	9			57	36	35	128	164	43	48	55	1.1
	10	7	T	10	60	40	210	228	52	58	12	0.8
比 較 例	1	7	—	1	88	浸透材	230	浸透材	23	浸透材	0	0.7
	2	7	T	4	35	5	180	190	30	33	12	2.2

表中のTはチタニア、Zはジルコニアを示す。

【0019】尚、本実施例による試験方法および評価方法は以下の通りである。

(付着量) 付着前の重量と含浸乾燥後の試料の重量から(1)式に従って算出した。

付着量(%) = (含浸乾燥後の重量 - 付着前の重量) / 付着前の重量 × 100・・・(1)

(吸液速度A) 得られたセパレータから流れ方向に幅25mm×長さ200mmの試料を採取し、30%水酸化カリウム溶液中に試料の下端を5mmだけ浸漬するように吊るし、30分間に毛管現象により吸い上がった水酸化カリウムの高さを吸液速度とした。

(吸液速度B) セパレータを30%水酸化カリウム溶液中に、80℃で10日間浸漬後、洗液が中性を示すまで洗浄し、80℃で乾燥後、吸液速度Aと同様の方法で測定した。

(保液率A) 図2に示す試料を採取し、30%水酸化カリウム溶液中に1時間浸漬後、試料を取り出し、10分間吊るした後、水酸化カリウムを含む試料の重量を測定し、(2)式により算出した。

保液率(%) = (湿潤重量 - 浸漬前重量) / 浸漬前重量 × 100・・・(2)

(保液率B) セパレータを30%水酸化カリウム溶液中に、80℃で10日間浸漬後、洗液が中性を示すまで洗浄し、80℃で乾燥後、保液率Aと同様の方法で測定、算出した。

(保持率A) 得られたセパレータから幅50mm×長さ100mmの試料を採取し、30%水酸化カリウム溶液中に1時間浸漬後、遠心分離器(日立製作所(株)製SCT-5B型)を用いて、回転半径150mmのロータにより、回転数2000rpm(遠心加速度700G)の条件で保液する水酸化カリウムを脱水し、(3)

式に従って保持率を算出した。

保持率(%) = (脱水後の重量 - 浸漬前重量) / 浸漬前重量 × 100・・・(3)

(保持率B) セパレータを30%水酸化カリウム溶液中に、80℃で10日間浸漬後、洗液が中性を示すまで洗浄し、80℃で乾燥後、保持率Aと同様の方法で測定、算出した。

(通気度) JIS-L1096(6.27項)に規定されたフラジール形試験機に準じて測定した。

(耐アルカリ減量) セパレータを30%の水酸化カリウム溶液中に、80℃で10日間浸漬後、洗液が中性を示すまで洗浄し、80℃で乾燥後、(4)式に従って算出した。

耐アルカリ減量(%) = (浸漬前重量 - 浸漬後重量) / 浸漬前重量 × 100・・・(4)

【0020】表1の結果より、本発明の実施例によれば、ポリオレフィン不織布に無機酸化物粒子を付着させることにより、80℃の30%水酸化カリウム水溶液に浸漬後も、充分な電解液との親和性を維持したセパレータを得ることが可能であった。これに対して、従来のPP不織布に界面活性剤を付着処理したものは、高温アルカリ溶液に処理した後では、界面活性剤が水溶液中に脱離、溶出して、電解液の再浸透が不可能となり、電池セパレータとして使用不可能な状況であった。また、酸化チタン微粒子をPVAにより結着させてなるセパレータは、実施例の付着量に比較して、低付着量ながら通気度の低下率が大きい欠点であり、かつ、電解液に溶出し易い欠点がある。これに対して、本発明の無機酸化物ゾルより処理したセパレータ1は、図1に示すように、乾燥工程においてゾル溶液が濃縮して繊維交点2aに集まりながら乾燥するため、繊維2の交点2a付近に無機酸化

7

物粒子3が付着するため、繊維交点2a付近で電解液を保持しつつ、繊維間の空間が損なわれていないために、過充電時の正極で発生する酸素ガスを負極に容易に透過し易いという利点を伴ったものである。

【0021】

【発明の効果】本発明のセバレータは、ポリオレフィン不織布の欠点である電解液親和性を向上させることにより電池の長寿命化を図り、有機結合剤を含まないことで自己放電特性、特に高温における自己放電特性を低減可能なアルカリ二次電池用セバレータを提供するものである。即ち、耐電解液性、耐酸化性に優れたポリオレフィン不織布に、電解液親和性、耐電解液性、耐酸化性に優れた無機酸化物粒子を含有させることで、ポリオレフィン不織布の欠点である電解液親和性を改善して、電池の

8

長寿命化が図れ、かつ、粒子を固定化する有機結合剤を含まないことにより従来のポリオレフィンおよびポリアミド不織布セバレータに比較して自己放電を軽減したアルカリ二次電池用セバレータを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

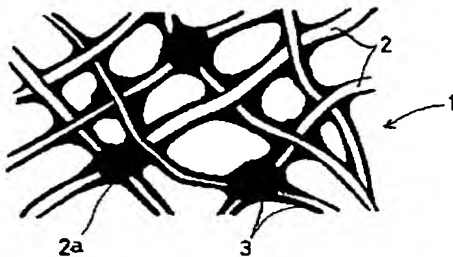
【図1】本発明による無機酸化物ゾルを不織布に付着処理したものの断面の模式図

【図2】保液率測用の試料の平面図

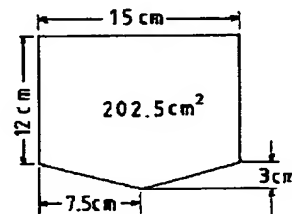
【符号の説明】

- 1 セバレータ
2 繊維
2a 繊維交点
3 無機酸化物粒子

【図1】



【図2】



THIS PAGE BLANK (USPTO)